

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 736 348

②① N° d'enregistrement national : 95 08049

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : C 03 C 8/14, 17/02

D2

①② DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 04.07.95.

③③ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 10.01.97 Bulletin 97/02.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SAINT GOBAIN VITRAGE SOCIETE  
ANONYME — FR.

⑦② Inventeur(s) : BEYRLE ANDRE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

⑤④ PROCÉDE D'EMAILLAGE DE SUBSTRATS EN VERRE, COMPOSITION D'EMAIL UTILISEE ET PRODUIS  
OBTENUS.

⑤⑦ La présente invention concerne un nouveau procédé  
d'émaillage de substrats en verre ou en vitrocéramique  
dans lequel on utilise une composition d'émail contenant  
du graphite en vue d'améliorer les propriétés mécaniques  
des substrats émaillés obtenus et/ou de conférer des pro-  
priétés anti-adhésives à la composition.

La présente invention concerne également la compo-  
sition et les substrats émaillés obtenus.

BEST AVAILABLE COPY

FR 2 736 348 - A1



λ

5

**PROCÉDÉ D'ÉMAILAGE DE SUBSTRATS EN VERRE,****COMPOSITION D'ÉMAIL UTILISÉE ET PRODUITS OBTENUS**

10

15

La présente invention concerne le dépôt d'émail sur un substrat en verre, notamment sur un vitrage. Elle concerne en particulier un nouveau procédé pour la fabrication d'une couche émaillée sur un substrat en verre. Elle concerne aussi une composition d'émail apte à être utilisée pour la fabrication d'une couche sur un substrat en verre et les produits émaillés obtenus.

20

Par émail on entend, selon l'invention, aussi bien la composition ou pâte d'émail employée pour le dépôt, que la couche d'émail formée à différents stades du procédé de fabrication comme décrit par la suite.

25

Par substrat en verre on entend, selon l'invention, tous les substrats à base de verre, notamment les substrats en verre proprement dit (par exemple les vitrages) mais également les substrats en des matériaux verriers partiellement cristallins tels que les substrats en vitrocéramique (par exemple les tables de cuisson).

30

Les émaux sont bien connus dans l'état de la technique et utilisés notamment sur des substrats en verre proprement dit tels que les vitrages de véhicule ou les vitrages bâtiment ou encore des miroirs. On utilise ainsi des émaux pour former des bordures, des couches décoratives, des couches de protection (masques) contre les rayonnements ultraviolets, notamment pour les couches adhésives utilisées pour le montage du vitrage dans la baie de carrosserie lorsqu'il s'agit, par exemple, de pare-brise ou de lunette arrière ou pour le montage d'accessoires, par exemple des

supports de rétroviseurs, ou encore comme couche de protection pour des bandes collectrices de réseaux chauffants, etc... On utilise également les émaux pour le revêtement de substrats en vitrocéramique tels que les tables de cuisson.

5 L'émail utilisé pour ces applications est généralement formé d'une poudre comprenant une fritte de verre (matrice vitreuse) et des pigments employés en tant que colorants notamment, la fritte et les pigments étant à base d'oxydes métalliques, et d'un médium encore appelé véhicule permettant l'application de la composition d'émail sur le substrat et son adhésion avec celui-ci au moment du dépôt.

10 L'application de l'émail sur le substrat peut se faire par différents procédés tels que la pulvérisation, la sérigraphie, le revêtement au rouleau, etc...

On utilise de préférence la sérigraphie qui permet d'obtenir des formes et des structures de couches très variées et reproductibles.

15 Pour fabriquer la couche émaillée, on procède donc de préférence par un dépôt de l'émail sur le substrat par sérigraphie, on sèche la couche humide formée jusqu'à ce que cette couche ait une adhésion sur le substrat et une tenue générale suffisantes pour que, le cas échéant, le substrat émaillé puisse être manipulé sans qu'apparaissent des traces sur la couche formée, on dépose éventuellement d'autres couches que l'on sèche, et on traite finalement la ou les couche(s) émaillée(s) par un traitement thermique à haute température afin de vitrifier l'émail et d'obtenir le  
20 revêtement définitif.

Les couches émaillées peuvent cependant réduire certaines propriétés mécaniques au niveau des substrats émaillés obtenus par rapport aux mêmes substrats non revêtus d'émail. Il est néanmoins souhaitable d'éviter une telle réduction pour des substrats en verre devant satisfaire à certaines exigences en  
25 matière de sécurité pour des applications dans le bâtiment ou dans l'industrie automobile, notamment dans le cas des substrats en verre utilisés pour la fabrication des toits automobiles, ces substrats devant présenter des propriétés de résistance mécanique, notamment de résistance aux chocs mécaniques (test de la chute de bille selon la norme ANS Z 26.1) particulièrement élevées.

30 Un problème annexe lié aux couches d'émail est que pour remplir ses fonctions de protection contre les rayonnements U.V., une couche émaillée doit présenter une opacité déterminée. L'opacité est évidemment liée à l'épaisseur de la couche d'émail. Ainsi, lorsqu'il s'agit d'une couche émaillée destinée à protéger un

cordon de collage, la couche doit généralement présenter une épaisseur supérieure à environ 30  $\mu\text{m}$  à l'état humide (c'est-à-dire après application de la couche sur le substrat et avant séchage et cuisson), ce qui correspond approximativement à une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$  pour la couche après cuisson et est considéré comme important pour une couche d'email. Ceci nécessite, par conséquent, l'utilisation d'une grande quantité d'email et le coût en est élevé.

Par ailleurs, lorsqu'il s'agit de fabriquer un vitrage comportant des zones émaillées de densités différentes, par exemple lorsqu'il s'agit d'un vitrage pour toit automobile devant présenter une zone centrale émaillée à motif tramé fin, et une bande périphérique émaillée de forte opacité, il est généralement nécessaire d'utiliser au moins deux passes (c'est-à-dire deux opérations de sérigraphie) pour la réalisation de la couche d'email. Dans une première passe, on réalise le dépôt de la couche d'email au moins dans la zone centrale sous forme d'une couche mince présentant une trame très fine pour obtenir une bonne définition du motif tramé et, dans une deuxième passe, on réalise le dépôt de la bande périphérique en utilisant une deuxième toile de sérigraphie pour obtenir une couche plus épaisse présentant l'opacité requise. Ce procédé est long et coûteux car il nécessite deux postes de sérigraphie et deux séchages.

Il est possible d'augmenter la teneur en pigments dans les émaux utilisés pour revêtir le verre afin d'améliorer l'opacité des couches émaillées obtenues tout en réduisant l'épaisseur de ces couches. Cependant, l'augmentation de la teneur en pigments dans les couches d'email contribue également à l'abaissement des propriétés mécaniques au niveau des substrats émaillés obtenus.

Un autre problème lié au dépôt d'email sur un substrat en verre se pose lorsque les substrats émaillés sont soumis à des opérations de bombage, le bombage et la cuisson de l'email s'opérant généralement conjointement. Au cours des opérations de bombage, il arrive souvent, en effet, que l'email revêtant le substrat en verre destiné à être bombé adhère aux éléments mis à son contact, notamment aux matrices de bombage ou à d'autres substrats bombés simultanément, ceci entraînant entre autres une détérioration de la couche d'email.

Certains émaux n'adhérant pas ou adhérent peu aux éléments venant à leur contact lors du bombage existent et sont qualifiés « d'émaux présentant des propriétés anti-adhésives » ou « d'émaux anti-adhésifs » (« anti-stick »). Ce sont

principalement les émaux comprenant des métaux oxydables ou les émaux présentant des composants formant des phases cristallines ; cependant, de tels émaux entraînent, au niveau des substrats en verre qui en sont revêtus, une fragilisation souvent plus importante que la fragilisation causée par les émaux traditionnels sans propriétés anti-adhésives et contribuent encore à l'abaissement des propriétés mécaniques des substrats émaillés obtenus.

L'invention obvie aux inconvénients cités. Elle propose un nouveau procédé pour la fabrication d'au moins une couche d'émail sur au moins une partie d'un substrat en verre, en particulier un vitrage, ce procédé permettant, notamment, d'obtenir des substrats émaillés présentant des propriétés mécaniques améliorées.

L'invention consiste à utiliser du graphite dans les compositions d'émail destinées à revêtir les substrats en verre, ce graphite permettant, notamment, d'améliorer les propriétés mécaniques des substrats émaillés obtenus.

L'invention propose donc un nouveau procédé pour l'émaillage d'un substrat en verre, en particulier un vitrage, dans lequel on dépose sur au moins une partie de la surface du substrat une composition d'émail contenant du graphite en vue, notamment, d'améliorer les propriétés mécaniques des substrats émaillés, on sèche éventuellement la couche formée et, ultérieurement, on effectue la fusion ou vitrification de la couche d'émail.

L'invention concerne aussi une composition d'émail pour substrat en verre, cette composition comprenant une poudre formée d'une fritte de verre et de pigments, un médium permettant la mise à viscosité désirée pour l'application sur le substrat et permettant la liaison avec le substrat, et du graphite en vue, notamment, d'améliorer les propriétés mécaniques des substrats émaillés. La composition comprend avantageusement au moins 0,2 % en poids de graphite par rapport au poids total de la composition d'émail afin d'obtenir une amélioration des propriétés mécaniques au niveau des substrats émaillés obtenus et, de préférence, au moins 0,5 % en poids de graphite par rapport au poids total de la composition.

L'utilisation du graphite dans les compositions d'émail et dans le procédé précédemment mentionnés présente plusieurs avantages. Notamment, la perte de résistance mécanique au niveau des substrats en verre émaillés par rapport aux mêmes substrats en verre non revêtus d'émail est beaucoup plus faible pour les substrats revêtus d'un émail contenant du graphite selon l'invention que pour les

substrats revêtus du même émail sans graphite.

Par ailleurs, la présence de graphite dans les compositions d'émail a également pour effet de conférer des propriétés anti-adhésives à de nombreux émaux selon l'invention et d'empêcher ainsi leur collage lors des opérations de bombage  
5 pouvant intervenir dans le procédé d'émaillage. Le graphite peut donc également être utilisé dans les compositions d'émail destinées à revêtir les substrats en verre, en vue de rendre lesdites compositions anti-adhésives.

Le graphite permettant d'augmenter les propriétés mécaniques des substrats émaillés, il peut également être fait plus facilement usage de compositions d'émail à  
10 fort taux de pigments (par exemple de compositions comprenant plus de 30-35 % en poids de pigments), la présence de graphite compensant la perte de propriétés mécaniques des substrats émaillés due à la présence d'un fort taux de pigments. L'utilisation du graphite et/ou l'augmentation du taux en pigments dans l'émail permet d'améliorer l'opacité des couches émaillées obtenues et cette amélioration  
15 autorise la fabrication de couches d'épaisseur plus faible.

Ce très bon rapport opacité sur épaisseur de la couche rendu possible par l'utilisation de la composition selon l'invention permet, pour certaines applications de vitrage émaillé, la réalisation de couches émaillées en une seule passe alors qu'il était nécessaire d'utiliser au moins deux passes avec les compositions d'émail  
20 connues. Par exemple, dans le cas d'un vitrage émaillé pour toit automobile qui doit présenter une zone centrale formée d'une couche mince présentant une trame fine et une zone périphérique de forte opacité, il est possible avec la composition d'émail selon l'invention, selon le taux de pigments et/ou de graphite dans la composition, d'opérer le dépôt de la couche d'émail en une seule passe correspondant au dépôt  
25 d'une couche mince, cette passe unique permettant néanmoins l'obtention d'une opacité répondant aux critères d'acceptation pour la zone périphérique.

La possibilité d'utiliser une composition d'émail rendue plus opaque par la présence d'un fort taux de pigments et/ou de graphite présente également d'autres avantages, tels que la suppression du revêtement du substrat par un primaire noir  
30 dans certaines applications, ou l'amélioration de l'aspect de surface, etc...

Un autre avantage lié à l'utilisation de graphite dans les compositions d'émail est que le graphite modifie peu la rhéologie de la pâte d'émail lors de son application sur le substrat par sérigraphie (ce qui ne serait pas le cas, par exemple, du noir de

carbone). De plus, le graphite dit « carbone pyrolitique » présente une très bonne tenue aux hautes températures utilisées pour la vitrification de l'émail. A ces températures, de l'ordre de 550-650°C pour des émaux destinés à revêtir des substrats en verre proprement dit ou de l'ordre de 900°C pour des émaux destinés à revêtir des substrats en vitrocéramique, il ne se décompose pas ou très peu et reste dans l'émail (alors que le noir de carbone par exemple se décomposerait en gaz carbonique avant d'avoir atteint ces températures et conduirait à l'obtention d'un émail poreux).

Comme indiqué précédemment, le graphite est utilisé à raison, de préférence, d'au moins 0,2 % en poids du poids total de la composition d'émail. L'efficacité du graphite en terme d'amélioration des propriétés mécaniques des substrats émaillés est d'autant plus grande que sa quantité est importante dans la composition d'émail. Cependant, au-delà de 20 % en poids du poids total de l'émail, le graphite peut éventuellement rendre la cuisson de l'émail plus difficile.

La poudre présente dans la composition d'émail selon l'invention et formée d'une fritte de verre et de pigments représente, généralement, 60 à 90 % en poids environ par rapport au poids total de la composition d'émail.

La fritte de verre peut être toute fritte de verre connue à base d'oxydes choisis, par exemple, parmi les oxydes de silicium, de plomb, de zinc, de bismuth, de titane, de zirconium, de sodium, de bore, de lithium, de potassium, de calcium, d'aluminium, d'étain, de vanadium, de molybdène, de magnésium, etc...

Les pigments utilisés selon l'invention peuvent être choisis parmi les composés contenant des oxydes métalliques tels que des oxydes de chrome, des oxydes de cuivre, des oxydes de fer, des oxydes de cobalt, des oxydes de nickel, ou peuvent être choisis parmi les chromates de cuivre, les chromates de cobalt, etc...

Du fait de la présence du graphite compensant les pertes en propriétés mécaniques, la teneur en pigments peut être bien supérieure aux teneurs usuelles, comme explicité précédemment, et peut aller notamment jusqu'à 70 % en poids de pigments par rapport au mélange fritte plus pigments, les teneurs usuelles n'excédant généralement pas 30-35 % en poids par rapport au mélange fritte plus pigments. De préférence, afin d'obtenir une composition présentant une température de fusion habituelle, on utilise une fritte de verre présentant un point de fusion d'autant plus bas que le taux de pigments et/ou de graphite est élevé.

Le médium présent dans la composition d'émail selon l'invention peut être tout médium habituellement utilisé dans les compositions d'émail connues. Il peut comprendre des solvants, des diluants, des huiles telles que des huiles de pin et autres huiles végétales, des résines telles que des résines acryliques, des fractions de  
5 pétrole, des matières filmogènes, etc...

La poudre est mise en suspension dans ce médium de façon à obtenir une pâte apte à être imprimée sur un substrat en verre.

La composition d'émail selon l'invention peut avantageusement être préparée à partir de compositions d'émail existantes ou à partir de composants des  
10 compositions d'émail, tels que des frites de verre. La préparation peut se faire en ajoutant simplement le graphite aux compositions ou composants précédents et n'implique pas nécessairement une reformulation complète des compositions d'émail employées, de même qu'elle n'implique pas de modifications des dispositifs de mise en oeuvre des procédés d'émaillage traditionnels.

15 Le substrat en verre sur lequel la composition d'émail est déposée peut être aussi bien un substrat en verre nu qu'un substrat en verre déjà revêtu d'une ou plusieurs couches d'émail. Ce substrat peut consister en une ou plusieurs feuilles de verre et peut être trempé de façon à présenter des propriétés de résistance mécanique et thermique améliorées. Le substrat revêtu d'émail selon l'invention comprend ainsi  
20 au moins une feuille de verre revêtue sur au moins une partie d'une de ses faces d'une composition selon l'invention.

Dans le procédé d'émaillage de substrats en verre notamment de vitrages selon l'invention, la composition d'émail est déposée de préférence par sérigraphie sur le substrats, puis cuite, la cuisson s'opérant le cas échéant pendant le traitement  
25 thermique lié au bombage et/ou à la trempe des substrats, les températures de cuisson étant généralement de l'ordre de 600-700°C pour les substrats en verre proprement dit ou de l'ordre de 900-1000°C pour les substrats en vitrocéramique.

Le dépôt de la composition d'émail peut aussi se faire par pulvérisation, par enduction au rideau ou au rouleau, etc...

30 Le dépôt est suivi généralement d'un séchage pour permettre une adhésion et une tenue suffisantes de la couche sur le substrat, par exemple un séchage par infrarouge, rayonnement ultraviolet, air chaud ou micro-onde, le graphite présentant également l'avantage dans ce dernier cas d'avoir un effet dopant micro-ondes. Dans



le cas où plusieurs couches sont déposées sur le substrat, chaque couche est préférentiellement séchée avant le dépôt de la suivante, la cuisson s'opérant sur l'ensemble des couches.

Le bombage et la trempe éventuels des substrats en verre s'opèrent selon des méthodes connues. Notamment, le bombage peut s'effectuer par gravité (bombage  
5 notamment des substrats en verre par paires en vue de la réalisation de verres feuilletés) ou à l'aide de matrices et, lorsque les substrats sont bombés et trempés, la trempe peut s'opérer après le bombage des substrats émaillés, éventuellement au sein d'un même dispositif.

10 Dans le cas où des substrats en verre doivent être bombés simultanément en vue de réaliser des vitrages feuilletés, l'émail est déposé sur au moins un des substrats et les substrats sont assemblés puis bombés, les substrats en verre étant ensuite séparés pour insérer au moins un film intercalaire de matière différente, puis le vitrage feuilleté est obtenu par assemblage de l'ensemble à chaud et sous pression.

15 D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront dans les exemples suivants :

#### EXEMPLE TÉMOIN 1

On prépare une composition d'émail par mélange de 100 parties en poids d'une poudre comprenant environ 16 % en poids de  $\text{SiO}_2$ , 50 % en poids de  $\text{PbO}$  et  
20 34 % en poids d'autres oxydes intermédiaires ou modificateurs parmi lesquels des pigments à base d'oxydes de fer, d'oxydes de chrome et d'oxydes de cobalt (comptant pour environ 30 % en poids de la poudre), avec 25 parties en poids d'un médium à base d'huile de pin comportant 3 % en poids de résine acrylique.

Cette composition est appliquée par sérigraphie sur une feuille de verre de  
25 format 305 x 305 mm puis séchée et cuite aux alentours de 640°C avant de déterminer la résistance à l'impact de la feuille ainsi émaillée dans les conditions définies par la norme ANS Z 26.1 (test n° 6 de chute de bille). Cette résistance est évaluée en mesurant la hauteur à partir de laquelle une bille d'environ 227 g lâchée de cette hauteur et tombant sur le substrat émaillé entraîne le bris de celui-ci. Plus  
30 cette hauteur est grande, plus la résistance mécanique du substrat émaillé est importante.

A titre indicatif, cette hauteur doit être d'au moins 3,05 m pour les vitrages émaillés utilisés pour la fabrication des toits automobiles.

La hauteur de chute nécessaire pour entraîner le bris du substrat revêtu de l'émail selon cet exemple est d'environ 1,80 m.

L'opacité de l'émail est également déterminée. Cette opacité peut être exprimée en terme de densité optique. A titre indicatif, lorsqu'il s'agit d'une couche émaillée destinée à protéger un cordon de collage, l'opacité désirée correspond à une densité optique au moins égale à 3. On mesure la densité optique avec un densitomètre, par exemple l'appareil GRETAG<sup>R</sup> D 200. La densité optique de l'émail selon cet exemple est d'environ 3,2.

#### EXEMPLE 1

On procède comme dans l'exemple témoin 1, en ajoutant, à la composition d'émail de l'exemple témoin 1, 15 parties en poids de graphite artificiel ou graphite pyrolitique, par exemple le « graphite powder synthétique 1-2  $\mu\text{m}$  » commercialisé sous l'appellation « 28,286/3 » par la société ALDRICH.

La hauteur de chute nécessaire pour entraîner le bris du substrat revêtu de l'émail selon cet exemple (émail selon l'invention) est d'environ 4,4 m. On observe donc une amélioration importante des propriétés mécaniques du substrat émaillé due à la présence de graphite dans l'émail.

La densité optique de l'émail selon le présent exemple est d'environ 4,2. On observe également, par conséquent, une amélioration de l'opacité.

On observe par ailleurs que l'émail selon le présent exemple présente des propriétés anti-adhésives et que le dépôt de cet émail sur un vitrage présentant des zones émaillées de caractéristiques différentes peut se faire en une passe de sérigraphie au lieu de deux.

#### EXEMPLE TÉMOIN 2

Dans cet exemple, on prépare une composition d'émail par mélange de 100 parties en poids d'une poudre comprenant environ 25 % en poids de  $\text{SiO}_2$ , 38 % en poids de  $\text{PbO}$ , 7 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$  et 30 % d'autres oxydes intermédiaires ou modificateurs parmi lesquels des pigments à base d'oxydes de fer, d'oxydes de chrome et d'oxydes de cobalt (comptant pour environ 20 à 25 % en poids de la poudre) avec 25 parties en poids d'un médium à base d'huile de pin comportant 3 % en poids de résine acrylique. On procède ensuite comme dans l'exemple 1 pour déterminer les propriétés mécaniques d'un substrat en verre revêtu de l'émail selon le présent exemple.

La hauteur de chute nécessaire pour entraîner le bris du substrat revêtu de l'émail selon le présent exemple est d'environ 3,2 m.

### EXEMPLE TÉMOIN 3

On procède comme dans l'exemple témoin 2, en ajoutant, à la composition  
5 d'émail de l'exemple témoin 2, 10 parties en poids de pigments tels que des chromates de cuivre sous forme spinelle.

La hauteur de chute nécessaire pour entraîner le bris du substrat revêtu de l'émail selon le présent exemple est d'environ 2,5 m.

### EXEMPLES 2, 3 ET 4

10 On procède comme dans l'exemple témoin 3, en ajoutant, à la composition d'émail de l'exemple témoin 3, respectivement 0,5 (exemple 2), 1 (exemple 3) et 5 (exemple 4) parties en poids de graphite tel que celui utilisé dans l'exemple 1.

La hauteur de chute nécessaire pour entraîner le bris du substrat revêtu de l'émail selon le présent exemple est d'environ 3,1 m (exemple 2), 3,3 m (exemple 3)  
15 et 3,8 m (exemple 4).

On remarque, par conséquent, que l'ajout d'une très faible quantité de graphite dans l'émail permet de compenser la perte de propriétés mécaniques des substrats émaillés due à l'ajout de pigments dans ce même émail et que l'amélioration des propriétés mécaniques des substrats émaillés est d'autant plus  
20 importante que la quantité de graphite est importante dans la composition d'émail.

Les émaux selon l'invention sont principalement utilisés pour revêtir des substrats en verre proprement dit, tels que des vitrages, pour l'industrie automobile ou du bâtiment, ou des substrats en vitrocéramique tels que des plaques de cuisson.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé pour l'émaillage d'un substrat en verre ou en vitrocéramique, en particulier un vitrage , dans lequel on dépose sur au moins une partie de la surface du substrat une composition d'émail, on sèche éventuellement la couche formée et, ultérieurement, on effectue la fusion ou vitrification de la couche d'émail, la composition d'émail comprenant du graphite en vue d'améliorer les propriétés mécaniques du substrat émaillé et/ou de conférer des propriétés anti-adhésives à la composition.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on dépose la composition en une seule opération de sérigraphie.
3. Composition d'émail utilisée dans le procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, comprenant une poudre formée d'une fritte de verre et de pigments, un médium et du graphite en vue d'améliorer les propriétés mécaniques du substrat émaillé et/ou de conférer des propriétés anti-adhésives à la composition.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 0,2 % en poids de graphite par rapport au poids total de la composition.
5. Composition selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 30 % en poids de pigments par rapport au poids du mélange fritte plus pigments.
6. Vitrage comprenant au moins une feuille de verre revêtue, sur au moins une partie d'une de ses faces, d'une composition selon l'une des revendications 3 à 5.
7. Plaque en vitrocéramique comprenant au moins une feuille en vitrocéramique revêtue, sur au moins une partie d'une de ses faces, d'une composition d'émail selon l'une des revendications 3 à 5.
8. Utilisation du graphite, dans une composition d'émail destinée à revêtir un substrat en verre ou en vitrocéramique, pour améliorer les propriétés mécaniques du substrat émaillé et/ou pour conférer des propriétés anti-adhésives à la composition.

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2736348

N° d'enregistrement  
nationalFA 515905  
FR 9508049

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	FR-A-2 707 624 (SAINT GOBAIN VITRAGE INTERNATIONAL) 20 Janvier 1995 * revendications *	1,2,4, 6-8
X	EP-A-0 377 062 (DEGUSSA AG) 11 Juillet 1990 * abrégé *	1-8
X	EP-A-0 504 682 (BAYER SPA) 23 Septembre 1992 * colonne 2, ligne 1 - ligne 16; revendications *	1-8
A	DE-A-26 16 168 (KERAMAIL SILIKAT GLASUR GMBH & CO) 27 Octobre 1977 * page 6, alinéa 3 *	1-8
A	US-A-5 304 894 (G.L. STIMSON) 19 Avril 1994 * abrégé *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL. 6)
		C03C A47J
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
1 Avril 1996		Reedijk, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1

EPO FORM 1503 01.82 (P04C13)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**